

Травление алюминия в растворах хромового ангидрида с добавками фтористоводородной кислоты

Щербаков А.М.

Потенциостатическим и температурно-кинетическим методами изучен механизм процесса растворения алюминия во фторидсодержащих хромовокислых электролитах. На основании результатов исследований предложен следующий состав раствора для травления алюминия и его сплавов: CrO_3 2,5 - 4 М, HF 0,3 - 0,5 М.

Etching of Aluminum in Chromic Anhydride Solutions with Addition of Hydrofluoric Acid

Shcherbacov A.M.

The process of etching of Al (A 995 foil and A 999 disks) in the solutions of mixtures of CrO_3 (1, 2.5 and 4M) and HF (from 0.01 to 1M) at the temperatures 20, 40, 60 and 80°C has been investigated. It was determined that Al dissolves both under anodic and cathodic polarization (Fig. 1, curve 2). The rate of dissolution of Al under the potentials close to the stationary (currentless) potential is higher than the rate of anodic process. The latter allows come to the conclusion of simultaneous electrochemical and chemical mechanisms of aluminium dissolution in the solutions containing HF. The logarithmic dependence of the activity of F (pF) on the concentration of HF (Fig. 2) was obtained. Proceeding from such dependences value of pF was determined for each HF concentration and according to the dependence of the logarithm of the dissolution rate on pF at various CrO_3 concentrations in the temperature range of 20 - 80°C the kinetic parameters of the process were calculated. As it follows from the Table the activation energies of alumin-

ium dissolution are practically alike in the solutions with various concentrations of CrO_3 and are approximately 32 kJ/mole that indicates on limiting kinetic step of the dissolution process. With the increasing of the exposure time of aluminium in chromic acid electrolytes the lowest rate of dissolution is observed in the solutions with low concentration of CrO_3 (Fig. 3, curve 3), what is the result of considerable increasing of pH in the process of dissolution under practically alike change of activity of F. The order of the dissolution reaction by HF in 1M solution CrO_3 is 1 and it decreases with the rising of the concentration of CrO_3 . The increase of the concentration of CrO_3 lead to decrease of aluminium dissolution rate at the same HF concentration (Fig. 3, curve 1). It can be explained by the increase of passivation of metal surface. The increase of HF concentration leads to the rising rate of Al dissolution. The composition of the solution which provides the uniform etching of aluminium is: CrO_3 2.5 - 4M; HF 0.3 - 0.5M

Aetzung von Aluminium in Loesungen des Chromanhydrids mit Zugaben von Fluorwasserstoffsaeure

Stscherbakov A.M.

Untersucht wurde der Aetzprozess von Aluminium (Folie aus Al 995 und Scheiben aus Al 995) in Loesungen des Gemisches von CrO_3 (1; 2,5 und 4 M) und HF (von 0,01 bis 1M) bei Temperaturen 20, 40, 60

und 80°C. Es wurde festgestellt, dass sich Al loest wie bei Anoden- so auch Kathodenpolarisation (Abb. 1, Kurve 2). Die Loesungsgeschwindigkeit des Al bei Potentialen, nahe dem Stationarpotential (stromloses

Potential) ist hoeher, als die Geschwindigkeit des Anodenprozesses. Letzteres erlaubt den Schluss zu fassen, dass gleichzeitig der elektrochemische und chemische Mechanismus der Auflösung des Aluminiums in der Loesung mit HF stattfindet. Es wurde eine logaryhmische Abhaengigkeit der Aktivitaet des F⁻ (pF) von der Konzentration der HF (Abb.2) erhalten. Dementsprechend wurde fuer jede Konzentration der HF die Groesse pF bestimmt und nach der Abhaengigkeit des Logarythmus der Loesungsgeschwindigkeit vom pF bei verschiedenen Konzentrationen des CrO₃ im Bereich der Temperaturen 20-80°C die kinetischen Parameter des Prozesses berechnet. Wie aus der Tabelle folgh, sind die Aktivationsenergien der Auflösung des Aluminiums praktisch gleich in Loesungen verschiedener Konzentrationen des CrO₃ und betragen ungefaehr 32 kJ/Mol was auf ein begrenzendes kinetisches Stadium des Loesungsprozesses hinweist. Bei Verlaengerung des Loesungsprozesses

in chromsauren Elektrolyten wird eine minimale Loesungsgeschwindigkeit in Loesungen mit einer niedrigen Konzentration des CrO₃ beobachtet (Abb.3, Kurve 3), was als Resultat eines bedeutenden Wuchses des pH waehrend des Loesungsprozesses bei praktisch gleicher Aenderung der Aktivitaet des F⁻ angesehen werden kann. Die Reaktionsordnung des Loesungsprozesses zu HF gleicht 1 in einer 1M Loesung des CrO₃ und faellt mit dem Wuchs der CrO₃ - Konzentration. Der Wuchs der Konzentration des CrO₃ fuehrt zum Fall der Loesungsgeschwindigkeit des Aluminiums bei ein und derselben Konzentration der HF (Abb.3, Kurve 1), was durch die Verstaerkerung der Passivation der Metalloberflaeche erklart werden kann. Der Wuchs der Konzentration der HF fuehrt zum Wuchs der Loesungsgeschwindigkeit des Al. Es wird der Bestand einer Loesung vorgeschlagen, welcher ein gleichmaessiges Aetzen des Aluminiums sichert: CrO₃ 2,5 - 4M, HF 0,3 - 0,5M.

Концентрированные растворы хромового ангидрида с активирующей добавкой HF могут быть использованы для равномерного травления алюминия и его сплавов [1,2]. Вызывает интерес исследование поведения алюминия в хромовокислых электролитах применительно к химическим источникам тока [3,4]. Для выяснения роли активирующих добавок необходимо сопоставить поведение алюминия в дихромовой кислоте без активирующих добавок и с ними. Согласно диаграммам потенциал-рН [5], при значениях рН концентрированных растворов CrO₃ [6] металл должен находиться в активном состоянии. Однако, при погружении алюминия в растворы CrO₃ происходит пассивация поверхности, которая препятствует растворению [7]. При этом электродный потенциал смещается с течением времени в положительном направлении [8]. Активирующее влияние добавки HF обусловлено растворением пассивной оксидной пленки на поверхности алюминия в результате образования фторидных комплексов Cr(III) и Al(III) [9].

В данной работе исследовали влияние основных факторов на скорость травления Al. Скорость растворения определяли при концентрациях CrO₃ 1; 2,5 и 4 моль/л, HF от 0,01 до 1 моль/л и температурах 20, 40, 60 и 80 °C на образцах из алюминиевой фольги марки А 995. Кроме того, в 2,5 М растворе CrO₃ с добавкой 0,3 М HF были изучены скорости электродных процессов и скорости ра-

створения AL особой чистоты А 999 при постоянных значениях потенциалов (относительно н.к.э.). Использовали ячейку с разделенными анодным и катодным пространствами. В качестве исследу-

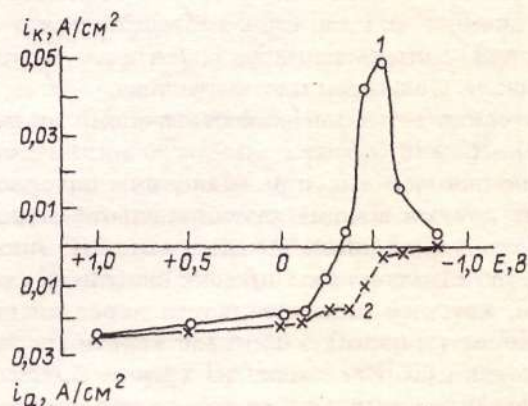


Рис.1. Скорость анодного и катодного процессов по данным кулонометрических измерений (1). Скорость растворения алюминия, определенная по изменению веса электрода (2). Раствор CrO₃ 2,5 М, HF 0,3М, t 20°C.

Fig.1. The rate of anodic and cathodic processes by the results of coulometry measurements (1). The rate of aluminium dissolution determined by the change of the electrode weight (2). Solution: CrO₃ 2.5M, HF 0.3M, t 20°C.

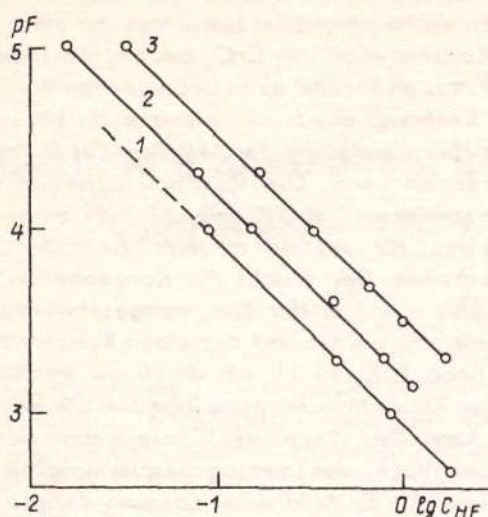


Рис.2. Зависимость активности F от концентрации добавок HF в растворах CrO : 1 моль/л (1); 2,5 моль/л (2); 4 моль/л (3).³

Fig.2. The dependence of F activity on HF concentration in the CrO solutions: 1 mole/l (1); 2.5 mole/l (2); 4 mole/l (3).

емого Al-электрода использовали диски диаметром 1,5 см. Вспомогательным электродом являлся впаянный в стеклянную трубку платиновый диск диаметром 1 см. Скорость растворения Al измеряли по уменьшению веса электрода и пересчитывали в единицы плотности тока.

Катодная ветвь потенциостатической кривой (рис.1) отражает процесс неполного восстановления дихромовой кислоты. Максимум катодного тока по данным предшествующих работ [1,2] возрастает с увеличением концентрации HF. Анодная ветвь характеризует процесс окисления алюминия, который осуществляется через стадии образования и последующего растворения оксидной пленки [2]. Как видно из кривой 2 (рис.1), алюминий растворяется не только при анодной, но и при катодной поляризации, а скорость растворения при потенциалах близких к исходному стационарному потенциалу ($E_{i=0}$) превышает скорость анодного процесса. На основании этого можно предположить, что процесс растворения алюминия в дихромовой кислоте с добавкой HF включает химическую составляющую. Такое предположение согласуется с данными работы [7], в которой показано, что растворение алюминия происходит одновременно по электрохимическому и химическому механизму, причем доля химической составляющей скорости возрастает при увеличении концентрации HF.

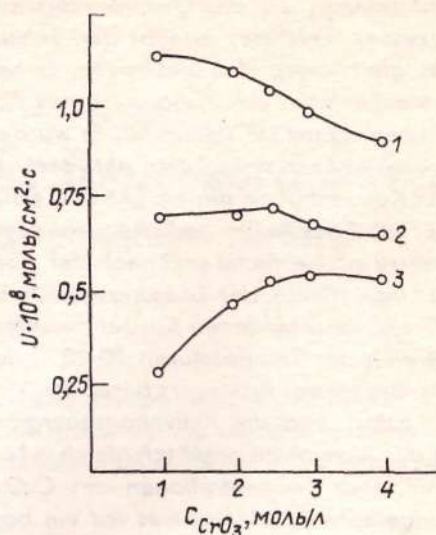


Рис.3. Зависимость скорости растворения алюминия в момент погружения (1), через 3 ч. (2) и 12 ч. (3) после погружения, от концентрации CrO₃.

Fig.3. The dependence of the rate of aluminium dissolution on the CrO₃ concentration at the moment of its immersion (1), after 3 hours (2), after 12 hours (3) after immersion.

Скорость растворения алюминия в хромовокислых электролитах растет с увеличением концентрации HF. Вероятно, что кинетика процесса растворения определяется активностью анионов F⁻ (pF), которая зависит от концентрации HF и CrO₃. На основании расчетов ионных равновесий в хромовокислых электролитах с добавками HF по предложенной нами методике [10], определена логарифмическая зависимость активности F⁻ (pF) от концентрации HF (рис. 2). Исходя из таких закономерностей, для каждой концентрации HF определено значение pF и по зависимости логарифма скорости растворения от pF при различных концентрациях CrO₃ в диапазоне температур 20 - 80 °C рассчитаны кинетические параметры процесса. Как следует из таблицы, энергии активации растворения алюминия практически одинаковы в растворах с различными концентрациями CrO₃ и составляют приблизительно 32 кДж/моль, что указывает на лимитирующую стадию процесса растворения [11]. Энергии активации анодного процесса, рассчитанные при потенциале 1 В (по н.к.э.), приблизительно в 2 раза ниже и незначительно возрастают с увеличением концентрации CrO₃. Порядок скорости растворения по анионам F⁻ составляет приблизительно 1 в растворе 1 М CrO₃, а в более концентрированных

Гальванотехника и обработка поверхности

№	Концентрация CrO ₃ , моль/л Concentration CrO ₃ , mole/l	Реакция растворения алюминия Reaction of aluminium dissolution		Анодный процесс при 1 В (н.к.э.) Anodic process at 1 V (n.c.e.)	
		Порядок реакции по F ⁻ Reaction order by F ⁻	Энергия активации, Е, кДж/моль Activation energy E, kJ/mole	Порядок реакции по F ⁻ Reaction order by F ⁻	Энергия активации, Е, кДж/моль Activation energy E, kJ/mole
1	1	0.93-0.96	32,31	0.6-0.67	14,84
2	2.5	0.82-0.84	32,65	0.56-0.59	17,14
3	4	0.74-0.79	32,18	0.49-0.6	18,13

растворах снижается, что, повидимому, обусловлено пассивирующим действием анионов Cr(VI).

Уменьшение скорости растворения алюминия с ростом концентрации CrO₃ (рис.3 кр.1) в электролитах с одинаковым содержанием HF также можно объяснить усилением пассивации поверхности металла. При увеличении времени выдержки алюминия в хромовокислых электролитах наименьшая скорость растворения наблюдается в растворах с низкой концентрацией CrO₃ (кривая 3), что, в соответствии с расчетами ионных равновесий [9], является следствием значительного повышения pH в процессе растворения при практически одинаковом изменении активности F⁻. Увеличение pH при длительной выдержке Al в растворах с низкой исходной кислотностью приводит к резкому сдвигу электродного потенциала в отрицательном направлении и к полному прекращению реакции растворения [2,9]. На поверхности алюминия образуется пассивная пленка с цветами побежалости [2], состоящая из смешанного оксида хрома (III) и оксида алюминия [8], подобная той, которая формируется на поверхности оцинкованных изделий в малоконцентрированных растворах CrO₃ с добавками H₂SO₄ [12]. О восстановлении адсорбированных поверхностью алюминия анионов Cr(VI) до Cr(III) в 1 М хромовокислом растворе с добавкой фторидов при pH 2 сообщается в работе [13].

Учитывая выявленные особенности поведения Al в растворах с различными концентрациями CrO₃, предпочтительными для процессов травления следует считать растворы с концентрациями CrO₃ более 2,5 моль/л. Они оказывают пассиви-

рующее влияние на поверхность Al, способствуя ее сглаживанию при травлении, скорость которого длительное время изменяется незначительно благодаря высокой кислотности. Оптимальные условия для травления реализуются в растворах с концентрациями CrO₃ от 2,5 до 4 моль/л и добавками HF 0,3 - 0,5 моль/л.

Литература

1. Щербаков А.М. Журн.прикл.химии. -1982. -55, № 8 - С.1719.
2. Щербаков А.М. Укр.хим.журн. -1983. - 49, № 7 - С.744.
3. Толстикова М.М., Демидов А.М., Морачевский А.М. Журн.прикл. химии. -1985. -58, № 10 - С.2360.
4. Попова С.С., Савельева Е.А. Тезисы докл. Всесоюз. конф. по электрохимии, т.3, М.: 1982. - С.121.
5. Delmon E., Pourbaix M. Potential pH Diagram of the System Al-H₂O at 25°C. Corrosion. -1958. -14 -P.496.
6. Щербаков А.М. Укр.хим.журн. -1984. -50, № 7 -С.702.
7. Гиндин Л.Г., Курнышева Р.В., Смиреникина И.П. Журн.прикл.химии. -1983. -49, № 7 - С.744.
8. Щербаков А.М. Укр.хим.журн. -1988. - 54, № 1 - С.56.
9. Щербаков А.М. Укр.хим.журн. -1987. - 53, № 1 - С.17.
10. Щербаков А.М., Кузьмин С.В. Журн.неорг.химии. -1986. - 31, № 1 -С.42.
11. Антониу Н.К., Егоров А.М., Севрюков Н.Н., Ермохина Г.Е. Журн. неорг.химии. -1983. - 50, №1 - С.125.
12. Дикинис В.А., Шармайтис Р.Р., Матулис Ю.Ю. Тр. АН Лит.ССР. -1974. - В. №6(85). - С.45.
13. Thompson G.E., Wood G.C. Treatise on Materials Science and Technology. Corrosion Academic Press. -London. - 1983. - 23 - P.205.

*Житомирский педагогический институт,
Житомир, Украина.*

Teachers training institute, Zhitomir, Ukraina.